



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 39 377 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 39 377.2
㉔ Anmeldetag: 11. 8. 2000
㉕ Offenlegungstag: 8. 3. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 K 19/02
C 09 K 19/10
C 09 K 19/58
C 09 D 11/00
B 44 F 1/12
// A61K 7/00,49/00,
G01K 11/16,G02F
1/13

DE 100 39 377 A 1

③⑩ Unionspriorität:
99 11 6850. 1 03. 09. 1999 EP
⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Coates, David, Dr., Wimborne, Dorset, GB; Bishop,
David, Wimborne, Dorset, GB; Hammond-Smith,
Robert, Fordingbridge, Hampshire, GB

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Thermochromes flüssigkristallines Medium
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein thermochromes flüssigkristal-
lines Medium, enthaltend eine flüssigkristalline Wirtsmi-
schung und eine aktive Komponente, eine thermochrome
Tinte oder Druckfarbe, die ein derartiges thermochromes
flüssigkristallines Medium verkapselt in einem lichtdruch-
lässigen polymeren Material enthält, die Verwendung eines
thermochromen Mediums oder einer thermochro-
men Tinte oder Druckfarbe in dekorativen Anwendungen
wie Pigmente, Tinten, Druckfarben und Farben, in der
Kosmetik, in thermodiagnostischen Anwendungen wie
medizinischer Thermographie, in der Thermometrie, in
optischen und elektrooptischen Anwendungen und in Si-
cherheitsanwendungen und -vorrichtungen, eine Sicher-
heitsmarkierung oder -vorrichtung, enthaltend ein ther-
mochromes flüssigkristallines Medium oder ein thermo-
chrome Tinte oder Druckfarbe sowie ein Werdokument
mit einer derartigen Sicherheitsmarkierung.

DE 100 39 377 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes thermochromes flüssigkristallines Medium, eine thermochrome Tinte oder Druckfarbe, die ein derartiges thermochromes flüssigkristallines Medium verkapselt in einem lichtdurchlässigen polymeren Material enthält, die Verwendung eines thermochromen flüssigkristallinen Mediums oder einer thermochromen Tinte oder Druckfarbe in dekorativen Anwendungen wie Pigmenten, Tinten, Druckfarben und Farben, in der Kosmetik, in thermodiagnostischen Anwendungen wie medizinischer Thermographie, in der Thermometrie, in optischen und elektrooptischen Anwendungen und in Sicherheitsanwendungen und -vorrichtungen, eine Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung, enthaltend ein thermochromes flüssigkristallines Medium oder eine thermochrome Tinte oder Druckfarbe sowie ein Wertdokument mit einer derartigen Sicherheitsmarkierung.

Thermochrome Flüssigkristallmaterialien wie thermochrome Verbindungen oder Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Temperaturvariation eine sichtbare Farbänderung zeigen. Eine gut bekannte Klasse von thermochromen Materialien bilden spezielle Arten cholesterischer Flüssigkristalle (CLCs). Diese haben eine helikal verdrehte Molekularstruktur, wobei die Ganghöhe p der molekularen Helix mit der reflektierten Wellenlänge λ und dem mittleren Brechungsindex n des Flüssigkristalls über Gleichung (1) in folgender Beziehung steht:

$$\lambda = n \cdot p \quad (1)$$

Bei thermochromen CLCs zeigt die Reflexionswellenlänge λ eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit. Wenn die reflektierte Wellenlänge im sichtbaren Bereich liegt, erfährt das thermochrome CLC-Material bei Variation der Temperatur eine sichtbare Farbänderung.

Da die cholesterischen Flüssigkristalle optisch doppelbrechend sind, reflektieren sie in der Regel nicht nur eine einzige Wellenlänge, sondern ein enges Band von Wellenlängen, wobei die Bandbreite $\Delta\lambda$ durch Gleichung (2) definiert ist:

$$\Delta\lambda = \Delta n \cdot p \quad (2)$$

worin Δn die Doppelbrechung des Flüssigkristallmaterials ist.

Der oben beschriebene thermochrome Effekt wird in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen ausgenutzt, wie zum Beispiel in dekorativen Anwendungen wie Pigmenten, Tinten, Druckfarben oder Farben, in der Kosmetik, in thermodiagnostischen Anwendungen wie medizinischer Thermographie, in der Thermometrie, in optischen und elektrooptischen Anwendungen und in Sicherheitsanwendungen und -vorrichtungen.

Für die obigen Anwendungen verwendet man in der Regel cholesterische flüssigkristalline Zusammensetzungen, die achirale und chirale flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen enthalten, die als kleine Tröpfchen in Mikrokapseln aus lichtdurchlässigem Polymer, beispielsweise Gelatine oder Gummi arabicum, oder in einer kontinuierlichen Matrix aus einem transparenten Bindemittelpolymer verkapselt sind.

Damit die cholesterische flüssigkristalline Zusammensetzung thermochromes Verhalten zeigt, sollte sie eine cholesterische Phase und eine zugrundeliegende smektische Phase, d. h. eine unterhalb des Temperaturbereichs der cholesterischen Phase liegende smektische Phase, aufweisen.

Thermochrome Zusammensetzungen werden beispielsweise in EP 0 386 198, EP 0 423 293, EP 0 564 959 und GB 2 280 681 beschrieben.

Die thermochromen Zusammensetzungen des Standes der Technik sind jedoch mit einigen Nachteilen behaftet. So zeigen die aus dem Stand der Technik bekannten thermochromen Materialien oft nur in einem engen Temperaturbereich ein thermochromes Farbenspiel.

Daher ist zur Erzielung eines befriedigenden thermochromen Effekts bei vorbekannten thermochromen Mischungen häufig eine große Menge chiraler Komponenten erforderlich, die in manchen Fällen mehr als 50 Gew.-% der gesamten Mischung ausmachen.

Andererseits ist es aus verschiedenen Gründen generell wünschenswert, die Menge der chiralen Komponenten in einer Flüssigkristallmischung zu verringern. So verringern chirale Verbindungen oft den Mesophasenbereich und den Klärpunkt einer Flüssigkristallmischung. Außerdem ist die Herstellung von chiralen Verbindungen mit hoher Enantiomerenreinheit oft schwierig und teuer. Außerdem sind chirale Verbindungen für flüssigkristalline Mischungen normalerweise nicht in der gleichen Vielfalt wie z. B. nematische Verbindungen erhältlich, so daß es sich bei einem hohen Anteil chiraler Verbindungen an der Mischung als schwierig erweist, die Zusammensetzung der Mischung zu variieren, um ihre Eigenschaften an spezielle Anforderungen anzupassen. Schließlich ist es aufgrund der Anwesenheit von großen Mengen chiraler Verbindungen oft schwierig, Mischungen mit hoher Doppelbrechung zu erhalten.

Ein weiteres Merkmal von CLCs ist ihre Fähigkeit, zirkular polarisiertes Licht zu reflektieren. Der Polarisationszustand des reflektierten Lichts hängt von der "Händigkeit" der im thermochromen Medium gebildeten helikalen Struktur ab, die wiederum durch die Struktur der in der Mischung verwendeten chiralen Verbindungen festgelegt wird.

Der oben erwähnte Effekt kann in Sicherheitsmarkierungen und -vorrichtungen ausgenutzt werden, indem ein "verborgener" Effekt bereitgestellt wird. Durch die Verwendung von zwei thermochromen Flüssigkristallmedien, die sich lediglich in ihrer Chiralität, d. h. im Gesamtdrehsinn ihrer aus einer oder mehreren chiralen Verbindungen bestehenden chiralen Komponente, unterscheiden, könnte ein verborgenes Muster erzeugt werden, wenn die Vorrichtung durch einen geeigneten Zirkularpolarisator betrachtet wird.

Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, thermochrome Medien bereitzustellen, die über einen breiten Temperaturbereich einschließlich Raumtemperatur oder nahe bei Raumtemperatur liegenden Temperaturen eine Farbänderung zeigen und keine großen Mengen chiraler Verbindungen enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch Bereitstellung von erfindungsgemäßen thermochromen Medien gelöst werden kann. Die erfindungsgemäßen Medien sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine flüssigkristalline Wirtsmischung mit einer nematischen Phase und einer zugrundeliegenden smektischen Phase enthalten, der eine kleine Menge

einer optisch aktiven Komponente zugesetzt ist, wobei die optisch aktive Komponente einen oder mehrere chirale Dotierstoffe mit großer Verdrillungskraft (Helical Twisting Power, HTP) enthält.

Die HTP eines chiralen Dotierstoffs beschreibt dessen Fähigkeit zur Induktion oder Verstärkung einer helikalen Verdrillung in einem aus einer flüssigkristallinen Wirtsmischung und dem Dotierstoff bestehenden Medium. Die HTP ist durch Gleichung (3) definiert:

$$\text{HTP} = (p \cdot c)^{-1} \quad (3)$$

worin p für die Helixganhöhe p ("Pitch") in μm und c für die Konzentration des chiralen Dotierstoffs in dem Medium in Gew.-% steht.

Es wurde nun gefunden, daß bereits bei Verwendung von kleinen Mengen chiraler Verbindungen mit einer großen HTP von mindestens $20 \mu\text{m}^{-1}$ in einer flüssigkristallinen Wirtsmischung ein thermochromes Medium mit einem breiten Temperaturbereich des thermochromen Farbenspiels erhältlich ist. Außerdem hat sich herausgestellt, daß durch Verwendung dieser Dotierstoffe ein thermochromes Medium bereitgestellt werden kann, bei welchem die Breite und Position des Temperaturbereichs des thermochromen Farbenspiels durch sorgfältige Wahl der Menge und HTP der chiralen Verbindungen und der Phasenübergangstemperatur smektisch-nematisch ($T_{\text{S-N}}$) der Wirtsmischung leicht gesteuert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein thermochromes flüssigkristallines Medium, enthaltend eine flüssigkristalline Wirtsmischung und eine optisch aktive Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigkristalline Wirtsmischung eine Phasenübergangstemperatur smektisch-nematisch im Bereich von 0 bis 60°C aufweist und die optisch aktive Komponente mindestens einen chiralen Dotierstoff mit einer Verdrillungskraft (Helical Twisting Power, HTP) von mindestens $20 \mu\text{m}^{-1}$ enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine thermochrome Tinte oder Druckfarbe, enthaltend ein den obigen Angaben entsprechendes thermochromes flüssigkristallines Medium verkapselt in einem lichtdurchlässigen polymeren Material, wie einer kontinuierlichen Polymermatrix oder Polymer-Mikrokapseln.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung eines thermochromen Mediums oder einer thermochromen Tinte oder Druckfarbe in dekorativen Anwendungen wie Pigmenten, Tinten, Druckfarben und Farben, in der Kosmetik, in thermodiagnostischen Anwendungen wie medizinischer Thermographie, in der Thermometrie, in optischen und elektrooptischen Anwendungen und in Sicherheitsanwendungen und -vorrichtungen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung, enthaltend ein erfindungsgemäßes thermochromes flüssigkristallines Medium oder eine erfindungsgemäße thermochrome Tinte oder Druckfarbe.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Wertdokument mit einer Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung, enthaltend ein erfindungsgemäßes thermochromes Medium oder eine erfindungsgemäße thermochrome Tinte oder Druckfarbe.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung, enthaltend zwei erfindungsgemäße thermochrome flüssigkristalline Medien oder zwei erfindungsgemäße thermochrome Tinten oder Druckfarben, die sich in ihrer Chiralität unterscheiden und dadurch einen verborgenen Effekt erzeugen, sowie ein Wertdokument enthaltend eine solche Sicherheitsmarkierung.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung, enthaltend zwei erfindungsgemäße thermochrome flüssigkristalline Medien oder zwei erfindungsgemäße thermochrome Tinten oder Druckfarben, die sich in der Chiralität ihrer chiralen Komponente unterscheiden, und vorzugsweise ansonsten identisch sind.

Sofern nicht anders vermerkt, ist unter dem Begriff "chirale Verbindung" oder "chiraler Dotierstoff" im vorhergehenden und im folgenden eine optisch aktive Verbindung zu verstehen, die ein chirales Zentrum aufweist und in der Wirtsmischung eine helikale Verdrillung in nur einem Drehsinn induziert, wobei diese Begriffe enantiomerenreine Verbindungen und nicht racemische Mischungen zweier Enantiomere, d. h. Mischungen mit einem Überschuß an einem Enantiomer, einschließen.

Unter "mesogene Verbindungen" sind im vorhergehenden und im folgenden Verbindungen mit einer stäbchenförmigen, brettförmigen oder scheibchenförmigen mesogenen Gruppe, d. h. einer Gruppe, die zur Induktion von Mesophasenverhalten befähigt ist, zu verstehen. Diese Verbindungen brauchen an sich nicht unbedingt Mesophasenverhalten zu zeigen. Es ist auch möglich, daß diese Verbindungen nur in Mischungen mit anderen Verbindungen oder bei Polymerisation der mesogenen Verbindungen oder der diese enthaltenden Mischungen Mesophasenverhalten zeigen. Besonders bevorzugt sind stäbchen- und brettförmige mesogene Gruppen.

Damit das erfindungsgemäße Medium thermochromes Verhalten zeigt, muß es eine cholesterische Phase und eine zugrundeliegende smektische Phase, d. h. eine unterhalb des Temperaturbereichs der cholesterischen Phase liegende smektische Phase, aufweisen. Dies wird dadurch erreicht, daß man eine Wirtsmischung mit einer nematischen Phase und einer zugrundeliegenden smektischen Phase verwendet. Besonders bevorzugt ist eine Wirtsmischung mit einer nematischen Phase und einer zugrundeliegenden smektischen A-Phase.

Gemäß einem Aspekt der Erfindung wurde gefunden, daß bereits durch Zusatz von kleinen Mengen einer optisch aktiven Komponente mit einer oder mehreren chiralen Verbindungen mit großer HTP zu einer flüssigkristallinen Wirtsmischung ein thermochromes Medium mit Farbenspiel über einen breiten Temperaturbereich einschließlich Raumtemperatur erhältlich ist.

Besonders bevorzugt sind chirale Verbindungen mit einer HTP von $20 \mu\text{m}^{-1}$ oder mehr, wobei die Gesamtmenge dieser Verbindungen vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Medium, beträgt.

Da geringere Mengen an chiralem Dotierstoff erforderlich sind, üben die Dotierstoffe verglichen mit vorbekannten Mischungen weniger Einfluß auf die Flüssigkristalleigenschaften der Wirtsmischung aus. Daher brauchen die Dotierstoffe nicht unbedingt selbst flüssigkristallin oder mesogen zu sein, was eine breitere Auswahl an geeigneten chiralen Materialien erlaubt.

Außerdem werden dadurch, daß in den erfindungsgemäßen thermochromen Medien kleinere Mengen chiraler Verbindungen erforderlich sind, sich aufgrund der geringen Löslichkeit der chiralen Verbindungen in der Wirtsmischung erge-

bende Probleme vermindert oder sogar umgangen. So sind die erfindungsgemäßen Medien stabiler gegen teilweise oder vollständige Kristallisation oder Ausfällung der chiralen Komponenten, insbesondere bei niedrigen Temperaturen.

Des weiteren kann man wegen des verminderten Einflusses der chiralen Dotierstoffe auf die Wirtsmischung die Dotierstoffe und das Wirtsmaterial unabhängig voneinander auswählen. So kann man in den erfindungsgemäßen thermochromen Medien die Breite des Temperaturbereichs des thermochromen Farbenspiels durch entsprechende Wahl der Dotierstoffe variieren und unabhängig davon die Lage des Temperaturbereichs des thermochromen Farbenspiels durch entsprechende Wahl der Wirtsmischung variieren.

So kann man beispielsweise durch Erhöhung der HTP der chiralen Dotierstoffe in einem erfindungsgemäßen thermochromen Medium den Temperaturbereich, über den die Änderung der Reflexionsfarbe des Mediums beobachtet wird, vergrößern. Andererseits kann man durch Verwendung einer Wirtsmischung mit einer niedrigeren Phasenübergangstemperatur smektisch-nematisch den gesamten Bereich, über den eine Änderung der Reflexionsfarbe des Mediums beobachtet wird, zu tieferen Temperaturen hin verschieben.

Man kann die Helixganghöhe und somit die Reflexionswellenlänge bei einer gegebenen Temperatur eines erfindungsgemäßen thermochromen Mediums durch Variation des Gesamtverhältnisses von achiralen und chiralen Verbindungen im Medium steuern. Mit steigendem Anteil von chiralen Verbindungen nehmen die Ganghöhe und die Reflexionswellenlänge ab.

Vorzugsweise zeigt das erfindungsgemäße thermochrome Medium für die Ganghöhe eine negative Temperaturabhängigkeit, d. h. die Ganghöhe nimmt mit steigender Temperatur ab.

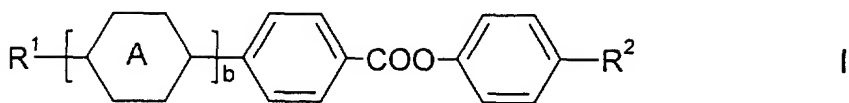
Eine erste bevorzugte Ausführungsform betrifft ein thermochromes flüssigkristallines Medium, in dem die Änderung $\Delta\lambda/\Delta T$ der zentralen Reflexionswellenlänge $\Delta\lambda$ über einen gegebenen Temperaturbereich ΔT vorzugsweise $> 10 \text{ nm}/^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $> 30 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ ist. Eine zweite Ausführungsform betrifft ein thermochromes flüssigkristallines Medium, in dem die Änderung $\Delta\lambda/\Delta T$ der zentralen Reflexionswellenlänge $\Delta\lambda$ über einen gegebenen Temperaturbereich ΔT vorzugsweise $< 10 \text{ nm}/^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $< 30 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ ist.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein thermochromes flüssigkristallines Medium, in dem die zentrale Wellenlänge der selektiven Reflexion nach Temperaturänderung über einen Temperaturbereich von höchstens 40°C , insbesondere höchstens 25°C , besonders bevorzugt höchstens 10°C , ganz besonders bevorzugt höchstens 5°C , eine Änderung von mindestens 100 nm zeigt.

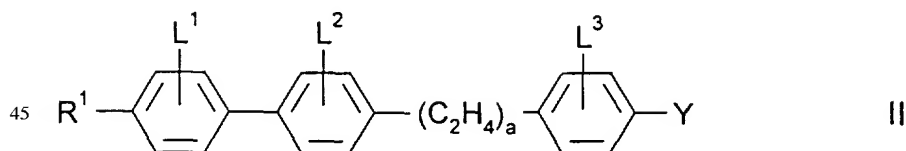
Eine andere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein thermochromes flüssigkristallines Medium, in dem die flüssigkristalline Wirtsmischung eine Phasenübergangstemperatur smektisch-nematisch im Bereich von 0 bis 60°C , insbesondere von 0 bis 50°C , insbesondere von 0 bis 40°C , aufweist.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein thermochromes flüssigkristallines Medium, in dem die optisch aktive Komponente mindestens einen chiralen Dotierstoff mit einer HTP von mindestens $35 \mu\text{m}^{-1}$, insbesondere von mindestens $45 \mu\text{m}^{-1}$, enthält.

Besonders bevorzugt enthält die flüssigkristalline Wirtsmischung eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



und/oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel II



worin

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen bedeuten, wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen auch jeweils unabhängig voneinander so durch $-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-$ ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

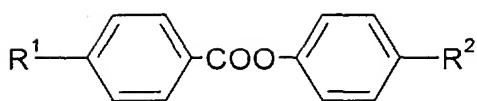
a, b 0 oder 1 bedeuten,

L^1, L^2 und L^3 unabhängig voneinander H, F oder Cl bedeuten,

Y F, Cl oder CN bedeutet und

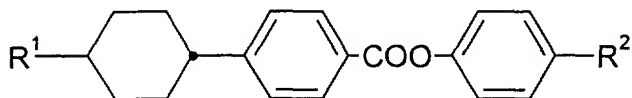
A trans-1,4-Cyclohexylen oder gegebenenfalls fluoriertes 1,4-Phenylen bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise unter den folgenden Formeln ausgewählt



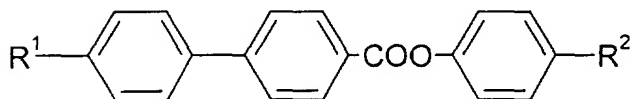
Ia

5



Ib

10



Ic

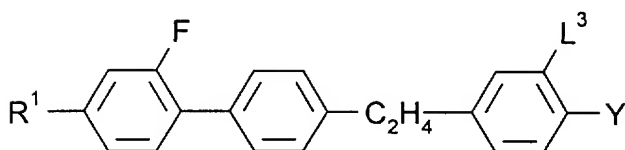
15

worin R^1 und R^2 die bei Formel I angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia und Ib.

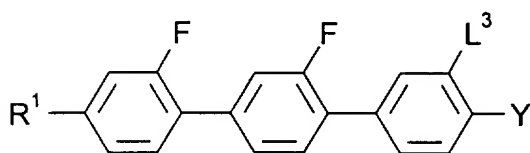
Besonders bevorzugt enthält die Wirtsmischung eine oder mehrere, insbesondere jeweils eine bis fünf Verbindungen der Formel Ia und Formel Ib. 20

Die Verbindungen der Formel II werden vorzugsweise unter den folgenden Formeln ausgewählt



IIa

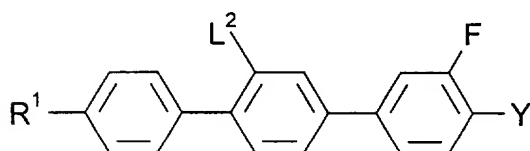
25



IIb

30

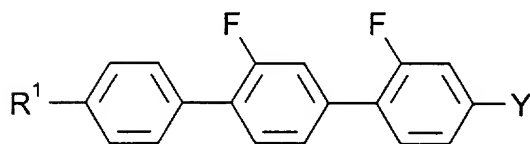
35



IIc

40

45



IId

50

worin R^1 , Y, L^2 und L^3 die bei Formel II angegebene Bedeutung besitzen.

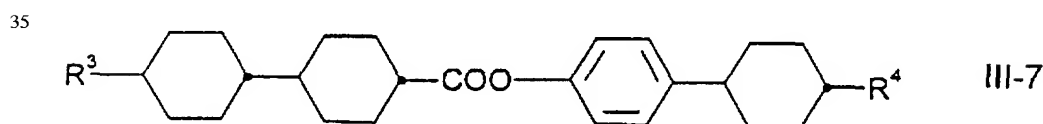
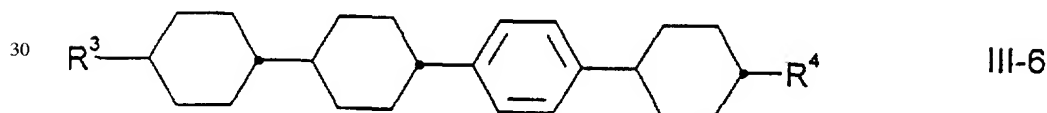
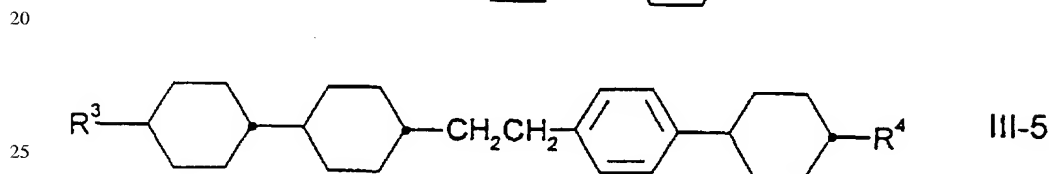
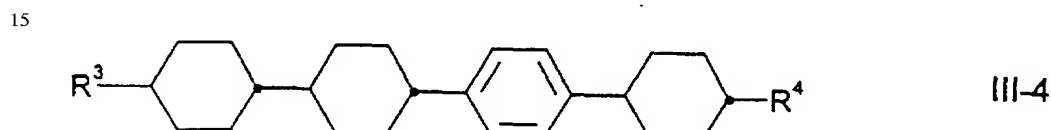
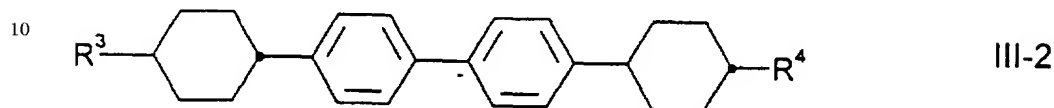
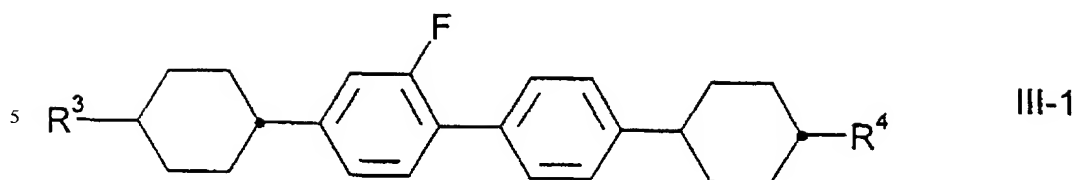
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa, IIb und IIc, in denen Y für Cl steht, und Verbindungen der Formel IId, in denen Y für F steht. Ferner bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa, in denen L^3 für H steht. 55

Besonders bevorzugt enthält die Wirtsmischung eine bis vier Verbindungen der Formeln IIa bis IId.

Die Wirtsmischung enthält vorzugsweise außerdem auch noch eine oder mehrere Vierringverbindungen aus der Gruppe bestehend aus III-1 bis III-7: 60

65

65



40 worin R³ und R⁴ eine der Bedeutungen von R besitzen und die 1,4-Phenylengruppen jeweils unabhängig voneinander auch ein- oder mehrfach durch Fluor substituiert sein können.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel III-1 und III-2, insbesondere Verbindungen der Formel III-1.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen Wirtsmischungen, die enthalten:

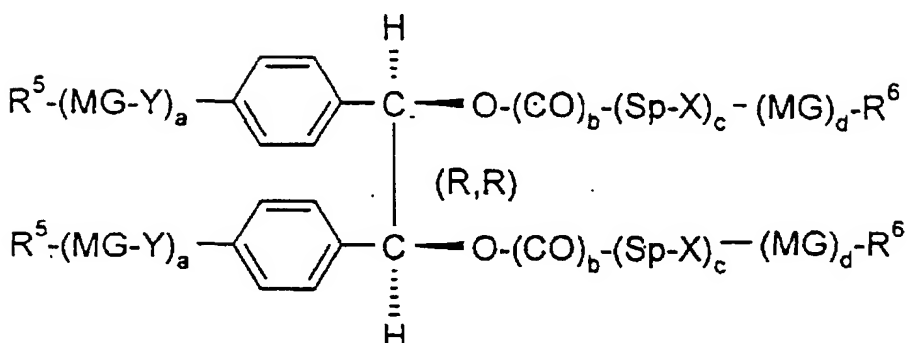
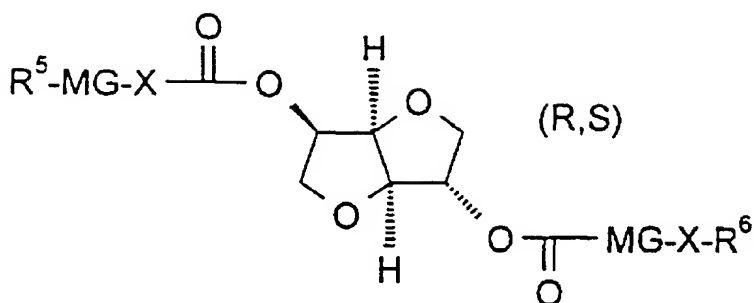
- 45
- eine bis fünf Verbindungen der Formel Ia, eine bis vier Verbindungen der Formel Ib, eine bis drei Verbindungen der Formel IIa und eine bis drei Verbindungen der Formel III-1.
 - 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel Ia.
 - 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel Ib.
 - 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II.
- 50
- 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel III-1.

Besonders bevorzugt enthalten die thermochromen Medien eine oder mehrere Verbindungen mit großem Δn , da diese gemäß obiger Gleichung (2) besonders kräftige Reflexionsfarben ergeben. Besonders bevorzugte Verbindungen mit großem Δn sind flüssigkristalline oder mesogene Tolane und Terphenyle.

55 Das thermochrome flüssigkristalline Medium enthält vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, einer optisch aktiven Komponente mit einem oder mehreren chiralen Dotierstoffen. Die optisch aktive Komponente enthält vorzugsweise einen bis fünf, insbesondere einen, zwei oder drei, chirale Dotierstoffe.

60 Die chiralen Dotierstoffe werden vorzugsweise unter Verbindungen mit einer großen HTP von mindestens $20 \mu\text{m}^{-1}$ ausgewählt. Besonders bevorzugt werden die chiralen Dotierstoffe aus folgenden Formeln, die auch die nicht gezeigten (R,S)-, (S,R)-, (R,R)- und (S,S)-Enantiomere einschließen, ausgewählt:

65



worin

R^5 und R^6 unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit bis zu 25 C-Atomen bedeuten, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen auch jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder R^5 im Fall von Formel V auch H bedeuten kann,

MG jeweils unabhängig voneinander eine mesogene Gruppe bedeutet,

X jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -CO-NH-, -NH-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCR₂-, -CH₂S- oder eine Einfachbindung bedeutet,

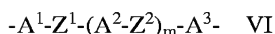
Y jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCR₂-, -CH₂S-, -CH=CH-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeutet,

Sp jeweils unabhängig voneinander eine Spacergruppe mit bis zu 20 C-Atomen bedeutet,

a, b, c und d jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, wobei a+d ungleich 0 ist.

Die Verbindungen der Formel IV und ihre Synthese werden in der WO 98/00428 beschrieben, deren vollständige Offenbarung durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen ist. Die Verbindungen der Formel V und ihre Synthese werden in der GB 2,328,207 beschrieben, deren vollständige Offenbarung durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen ist.

In den Formeln IV und V wird MG vorzugsweise aus Formel VI ausgewählt:

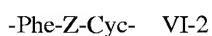


worin

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CH=CH-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeuten,

A^1 , A^2 und A^3 jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen bedeuten, wobei darüber hinaus eine oder mehrere CH -Gruppen durch N, 1,4-Cyclohexylen, worin darüber hinaus eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, 1,4-Bicyclo(2,2,2)octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl ersetzt sein können, wobei alle diese Gruppen gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit F, Cl, OH, CN, NO₂ oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppen mit 1 bis 7 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl substituiert sein können, substituiert sein können, und m 0, 1 oder 2 bedeutet.

Eine kleinere Gruppe von bevorzugten mesogenen Gruppen MG ist nachstehend aufgeführt. Der Einfachheit halber steht in diesen Gruppen Phe für 1,4-Phenylen, PheL für eine durch 1 bis 4 Gruppen L substituierte 1,4-Phenylengruppe, wobei L F, Cl, CN, OH, NO₂ oder eine gegebenenfalls fluoriierte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen bedeutet, und Cyc für 1,4-Cyclohexylen. Die folgende Auflistung von bevorzugten mesogenen Gruppen umfaßt die Unterformeln VI-1 bis VI-24 sowie deren Spiegelbilder.



- Cyc-Z-Cyc- VI-3
- PheL-Z-Phe- VI-4
- 5 -PheL-Z-Cyc- VI-5
- PheL-Z-PheL- VI-6
- 10 -Phe-Z-Phe-Z-Phe- VI-7
- Phe-Z-Phe-Z-Cyc- VI-8
- Phe-Z-Cyc-Z-Phe- VI-9
- 15 -Cyc-Z-Phe-Z-Cyc- VI-10
- Phe-Z-Cyc-Z-Cyc- VI-11
- 20 -Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc- VI-12
- Phe-Z-Phe-Z-PheL- VI-13
- Phe-Z-PheL-Z-Phe- VI-14
- 25 -PheL-Z-Phe-Z-Phe- VI-15
- PheL-Z-Phe-Z-PheL- VI-16
- 30 -PheL-Z-PheL-Z-Phe- VI-17
- PheL-Z-PheL-Z-PheL- VI-18
- Phe-Z-PheL-Z-Cyc- VI-19
- 35 -Phe-Z-Cyc-Z-PheL- VI-20
- Cyc-Z-Phe-Z-PheL- VI-21
- 40 -PheL-Z-Cyc-Z-PheL- VI-22
- PheL-Z-PheL-Z-Cyc- VI-23
- PheL-Z-Cyc-Z-Cyc- VI-24
- 45 -Cyc-Z-PheL-Z-Cyc- VI-25

Besonders bevorzugt sind die Unterformeln VI-1, VI-2, VI-4, VI-6, VI-7, VI-8, VI-11, VI-13, VI-14, VI-15 und VI-16.

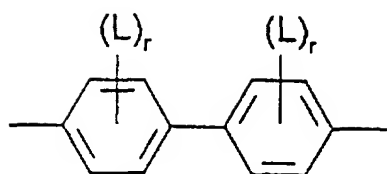
- 50 In diesen bevorzugten Gruppen besitzt Z jeweils unabhängig voneinander die bei Formel I für 21 angegebene Bedeutung. Vorzugsweise bedeutet Z -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -C≡C- oder eine Einfachbindung.

Besonders bevorzugt wird MG unter den folgenden Formeln und deren Spiegelbildern ausgewählt:

55

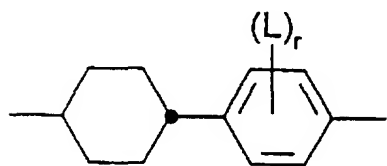
60

65



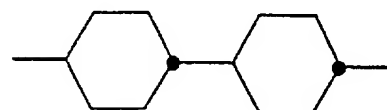
VIa

5



VIb

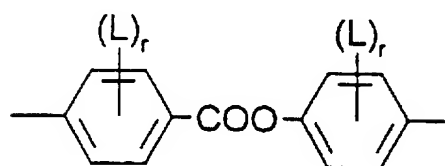
10



VIc

15

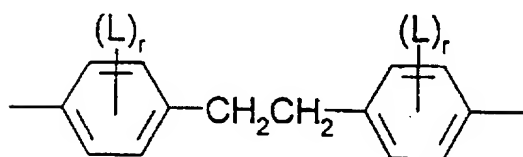
20



VIId

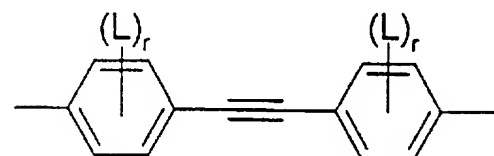
25

30



VIe

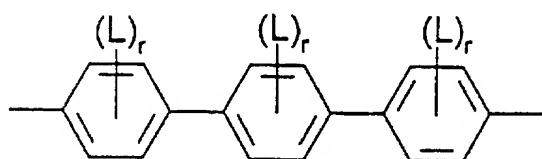
35



VIIf

40

45



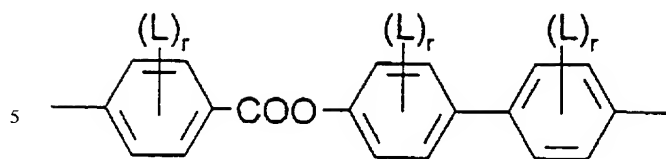
VIg

50

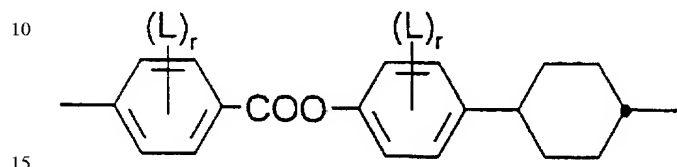
55

60

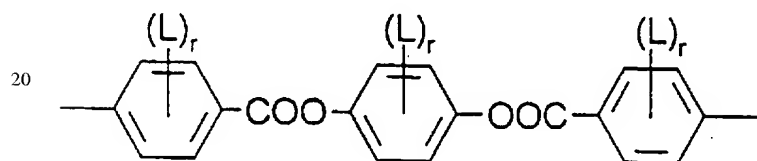
65



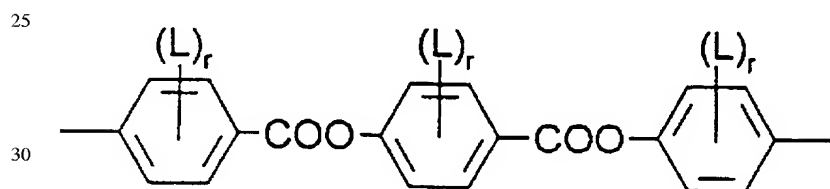
Vlh



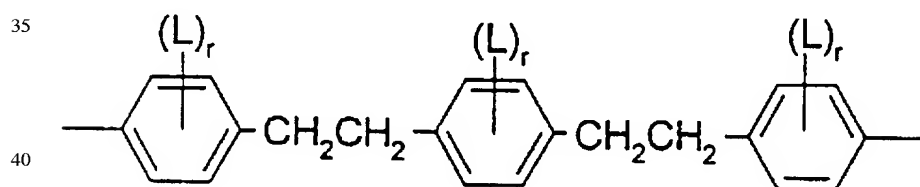
Vli



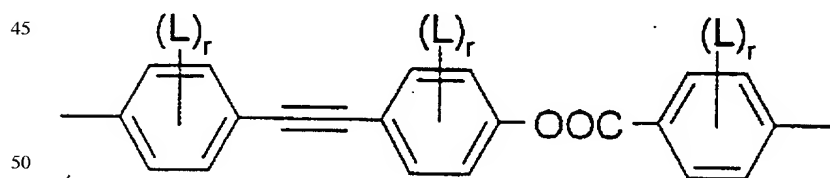
Vlk



Vlm

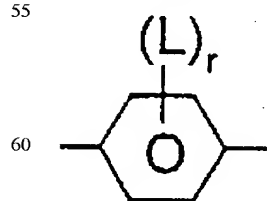


Vln

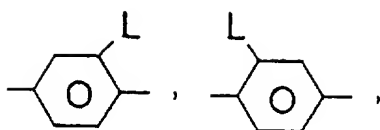


Vlo

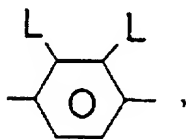
55 worin L die oben angegebene Bedeutung besitzt und r für 0, 1 oder 2 steht.
Die Gruppe



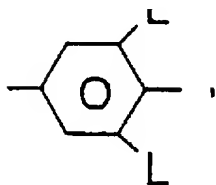
65 bedeutet in diesen bevorzugten Formeln besonders bevorzugt



oder



und auch



worin L jeweils unabhängig voneinander eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

Besonders bevorzugt sind die Unterformeln VI_d, VI_g, VI_h, VI_i, VI_k und VI_o, insbesondere die Unterformeln VI_d und VI_k.

L steht bevorzugt für F, Cl, CN, OH, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, OCF₃, OCHF₂, OC₂F₅, insbesondere für F, Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCR₃, COCH₃ und OCF₃, ganz besonders bevorzugt für F, Cl, CH₃, OCH₃ und COCH₃.

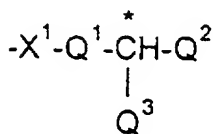
In Formel IV und V stehen R⁵ und R⁶ bevorzugt für F, Cl, CN, OCF₃ oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen.

Wenn a in Formel V für 0 steht, so bedeutet R⁵ vorzugsweise H.

Falls R⁵ und R⁶ für einen Alkyl- oder Alkoxyrest, d. h. wo die endständige CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, stehen, so kann dieser Rest geradkettig oder verzweigt sein. Er ist vorzugsweise geradkettig, weist 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und bedeutet demgemäß vorzugsweise Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Octoxy, ferner beispielsweise Methyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Nonoxy, Decoxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy oder Tetradecyloxy.

Oxaalkyl, d. h. wo eine CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, bedeutet bevorzugt beispielsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-Oxabutyl (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

In den Verbindungen der Formel IV und V können R⁵ und R⁶ eine achirale oder eine chirale Gruppe bedeuten. Im Fall einer chiralen Gruppe werden sie bevorzugt gemäß der folgenden Formel VII ausgewählt:



VII

worin

X¹ -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO- oder eine Einfachbindung bedeutet,

Q¹ eine Alkyl- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet,

Q² eine gegebenenfalls ein- oder mehrfach halogen- oder CN-substituierte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen auch jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO- oder -CO-S- so ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und

Q³ Halogen, eine Cyanogruppe oder eine von verschiedene Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.

Für den Fall, daß Q¹ in Formel VII für eine Alkylenoxygruppe steht, ist das O-Atom vorzugsweise dem chiralen C-Atom benachbart.

Bevorzugte chirale Gruppen R⁵ und R⁶ sind beispielsweise 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, insbesondere 2-Methylbutyl, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methoxyoctoxy, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl, 1-Methoxypropyl-2-oxy, 1-Ethoxypropyl-2-oxy, 1-Propoxypropyl-2-oxy, 1-Butoxypropyl-2-oxy, 2-Fluorocetyloxy und 2-Fluordecyloxy.

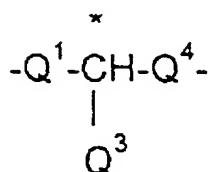
Als Spacergruppe Sp in Formel V kommen alle Gruppen in Betracht, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Bei der Spacergruppe Sp handelt es sich bevorzugt um eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen auch durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(Halogen)-, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können.

Typische Spacergruppen sind beispielsweise -(CH₂)_o-, -(CH₂OH₂O) p-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂OH₂- oder -CH₂OH₂-NH-CH₂OH₂-, wobei o für eine ganze Zahl von 2 bis 12 und p für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht.

Bevorzugte Spacergruppen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylenthioethylen, Ethylen-N-methyliminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel V, in denen Sp eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 2 bis 8 C-Atomen bedeutet. Besonders bevorzugt sind geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppen.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die chiralen Verbindungen der Formel V mindestens eine Spacergruppe Sp, bei der es sich um eine chirale Gruppe der Formel VIII handelt:



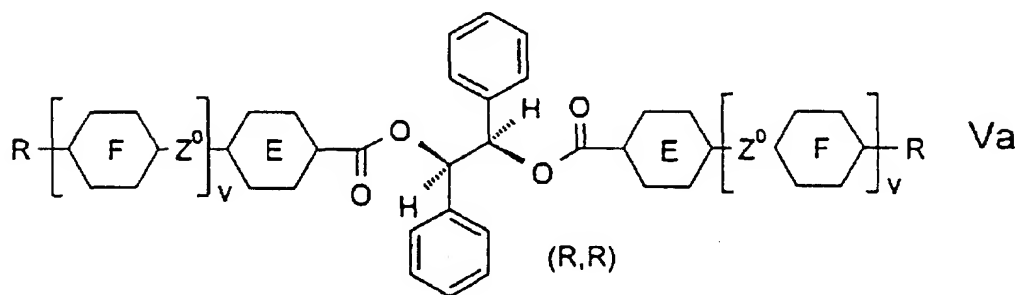
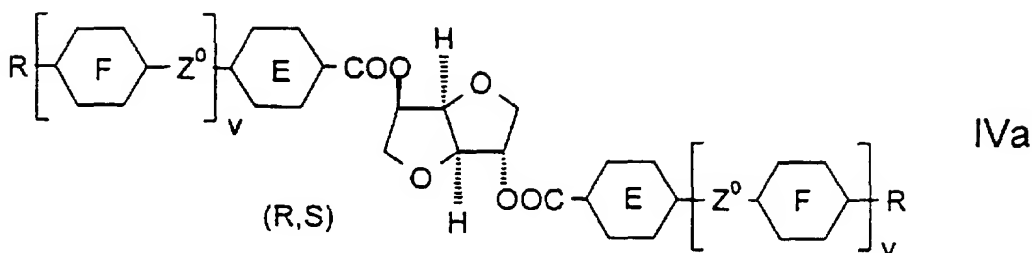
VIII

worin

Q¹ und Q³ die bei Formel VII angegebenen Bedeutungen haben und

Q⁴ eine Alkyl- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet und von Q¹ verschieden ist.

Besonders bevorzugt sind chirale Dotierstoffe, die unter den folgenden Formeln ausgewählt sind:



einschließlich der nicht gezeigten (R,S)-, (S,R)-, (R,R)- und (S,S)-Enantiomere,

worin E und F jeweils unabhängig voneinander trans-1,4-Cyclohexylen oder gegebenenfalls mono- oder difluoriertes 1,4-Phenylen bedeuten, v 0 oder 1 bedeutet, Z⁰ für -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung steht und R Alkyl, Alkoxy oder Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder Alkoxy carbonyloxy mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet.

Die obigen chiralen Verbindungen der Formel IV und V zeichnen sich durch eine sehr große Verdrillungskraft (HTP) aus und eignen sich daher besonders gut für den Zweck der vorliegenden Erfindung.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das thermochrome Medium neben den chiralen Dotierstoffen mit großer HTP einen oder mehrere übliche chirale Dotierstoffe, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte S 1011, R 811 oder CB 15 (von Merck KGaA, Darmstadt) zur Feineinstellung des durch die Dotierstoffe mit großer HTP erzielten Farbenspiels.

Das erfindungsgemäße thermochrome flüssigkristalline Medium kann in einem lichtdurchlässigen Polymermaterial mikroverkapselt werden. Die entstehenden diskreten, freien Mikro kapseln können beispielsweise als Aufschlammung verwendet oder in einem Bindemittelsystem zu einer thermochromen Tinte oder Druckfarbe dispergiert werden. Man kann das erfindungsgemäße thermochrome Medium auch in Form von Mikrotröpfchen in einer kontinuierlichen transparenten Polymermatrix, wie beispielsweise einem PDLC-Film (PDLC = polymer dispersed liquid crystal) oder einem NCAP-Film (NCAP = nematic curvilinear aligned phase), einbetten.

Die obigen Verkapselungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und werden im Stand der Technik beschrieben. Geeignete Verkapselungsverfahren werden beispielsweise in US 3,585,381, US 4,435,047, US 4,688,900, US 5,202,063,

EP 0 571 550, DE 40 17 212, DE 41 40 151, EP 0 564 959 und GB 2 280 681 beschrieben, deren vollständige Offenbarungen durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen sind.

Die erfindungsgemäßen thermochromen Medien und thermochromen Tinten oder Druckfarben können in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen eingesetzt werden, wie zum Beispiel in Pigmenten, Tinten, Druckfarben oder Farben für dekorative Anwendungen, in der Kosmetik, in thermodiagnostischen Anwendungen wie medizinischer Thermographie, in der Thermometrie, in optischen und elektrooptischen Anwendungen und in Sicherheitsanwendungen und -vorrichtungen.

Ein erfindungsgemäßes thermochromes Medium oder eine erfindungsgemäße thermochrome Tinte oder Druckfarbe kann beispielsweise in der Thermometrie oder biomedizinischen Thermographie als diagnostisches Hilfsmittel, z. B. bei der Brustkrebserkennung oder der Plazentalokalisation, Anwendung finden.

Ein erfindungsgemäßes thermochromes Medium oder eine erfindungsgemäße thermochrome Tinte oder Druckfarbe kann auch zur Herstellung von Effektpigmenten für dekorative Anwendungen, kosmetische Anwendungen oder Sicherheitsanwendungen verwendet werden. Die Herstellung von thermochromen Pigmenten wird beispielsweise in WO 93/12195 und EP 0 357 844 beschrieben. Das Effektpigment kann als Farbmittel in Lackzusammensetzungen, Kunststoffzusammensetzungen, gefärbten Filterzusammensetzungen, gefärbten Glaszusammensetzungen, gefärbten Kosmetikzusammensetzungen, Druckfarbenzusammensetzungen und Kosmetikpräparaten wie z. B. Makeup oder Haarfärbemitteln eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen thermochromen Medien und Tinten oder Druckfarben können auch zur Herstellung von elektrooptischen Anzeigen, wie beispielsweise PDLC-Anzeigen, oder optischen Elementen wie Farbfiltern oder Kerbpolarisatoren verwendet werden.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen thermochromen Medien und Tinten oder Druckfarben in Sicherheitsanwendungen und -vorrichtungen, wo sie beispielsweise bei einer Temperaturänderung aufgrund einer Farbänderung ein sichtbares Bild formen können oder einen irisierenden Farbeffekt zeigen, der durch Kopieren nicht gefälscht werden kann. So können die thermochromen Medien und Tinten oder Druckfarben als Sicherheitsmarkierung auf fälschungssicheren Sicherheitsdokumenten wie Kreditkarten, Ausweise, Banknoten usw. Anwendung finden, wo sie z. B. als dünne Schicht oder in Form eines Bilds oder Musters auf das Dokument aufgebracht sind und bei Temperaturänderung eine zugrundeliegende Nachricht oder Information auf dem Dokument preisgeben oder einen Farbeffekt zeigen, der z. B. durch Kopieren schwer zu fälschen ist.

Die Erfindung betrifft auch eine Sicherheitsmarkierung, enthaltend ein erfindungsgemäßes thermochromes Medium oder eine erfindungsgemäße thermochrome Tinte oder Druckfarbe, und ein Werdokument, wie eine Kreditkarte, einen Ausweis oder eine Banknote, mit einer derartigen Sicherheitsmarkierung.

Man kann in den obigen Anwendungen die erfindungsgemäßen Medien und Tinten oder Druckfarben auch mit üblichen Absorptionspigmenten, Farbstoffen oder anderen thermochromen oder photochromen Materialien kombinieren und zusätzliche dekorative Techniken oder Identifikationstechniken wie Hologramme oder geprägte Oberflächen anwenden.

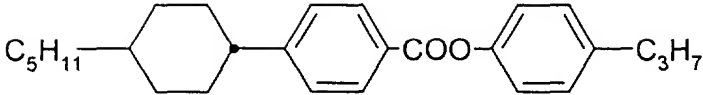
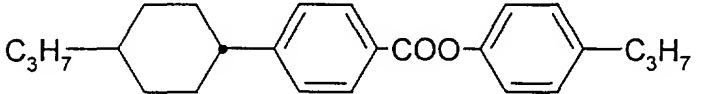
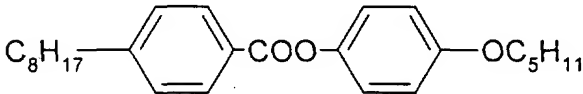
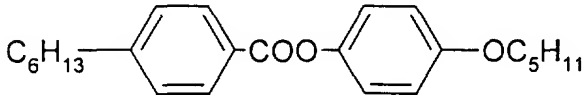
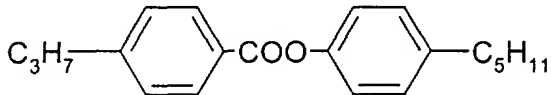
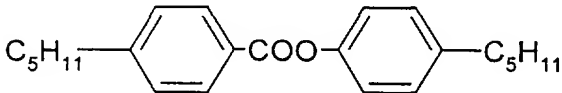
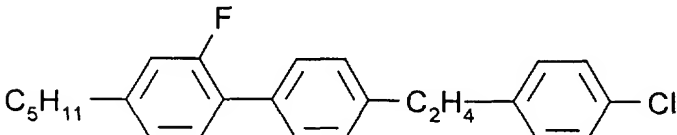
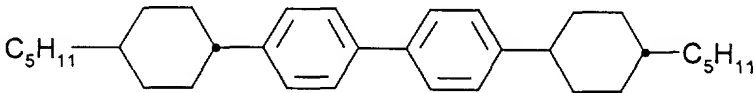
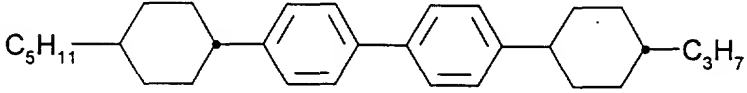
Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann mit Hilfe der obigen Beschreibung die vorliegende Erfindung im weitesten Umfang nutzen kann. Die nachfolgenden Beispiele sind daher lediglich als beispielhaft aufzufassen und sollen den Rest der Offenbarung in keiner Weise einschränken.

Sofern nicht anders vermerkt, sind im vorhergehenden und in den nachfolgenden Beispielen alle Temperaturen unkorrigiert in Grad Celsius angegeben und alle Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Zur Erläuterung des Verhaltens der Verbindungen in Bezug auf flüssigkristalline Phasen werden die folgenden Abkürzungen verwendet: K = kristallin; N = nematisch; S = smektisch; Ch = cholesterisch; I = isotrop. Die Zahlen zwischen den Symbolen geben die Phasenübergangstemperaturen in Grad Celsius an.

Beispiel 1

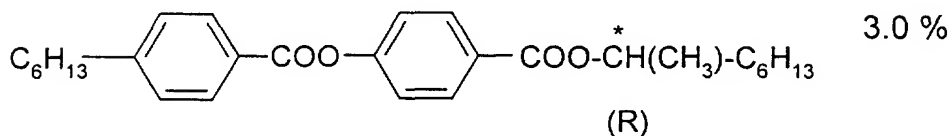
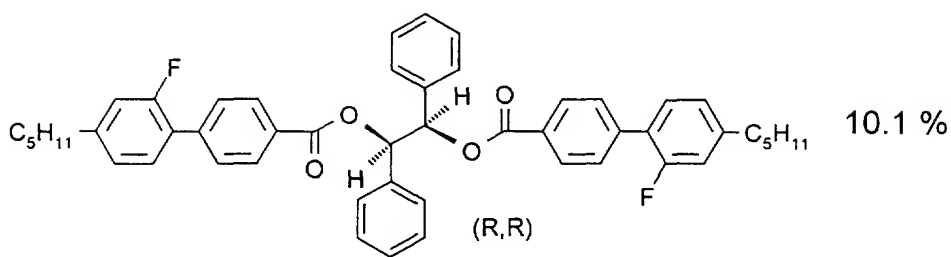
Es wurde die folgende thermochrome Flüssigkristallmischung formuliert:

5		11.3 %
10		7.0 %
15		13.0 %
20		13.0 %
25		8.7 %
30		13.0 %
35		
40		14.8 %
45		3.5 %
50		2.6 %

55

60

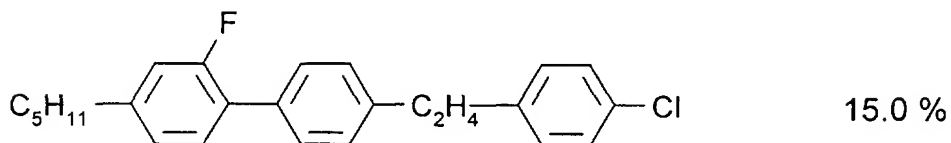
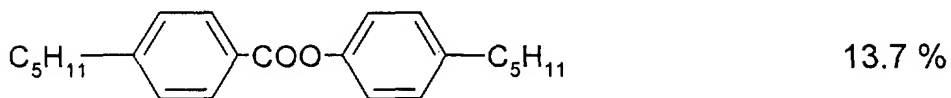
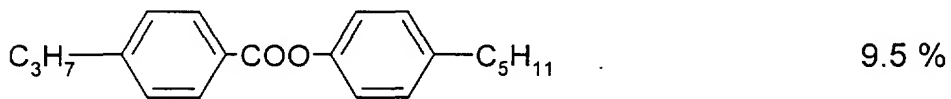
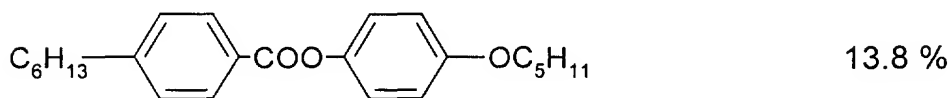
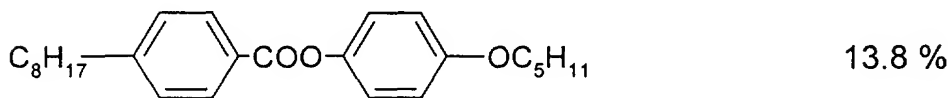
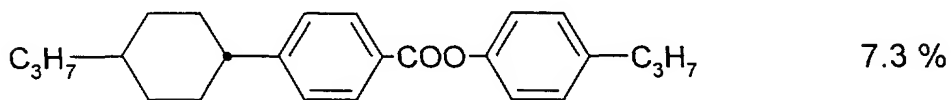
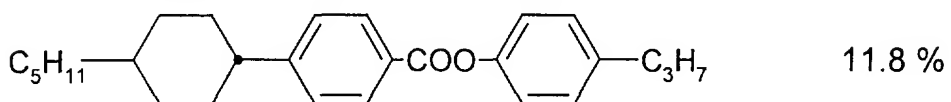
65

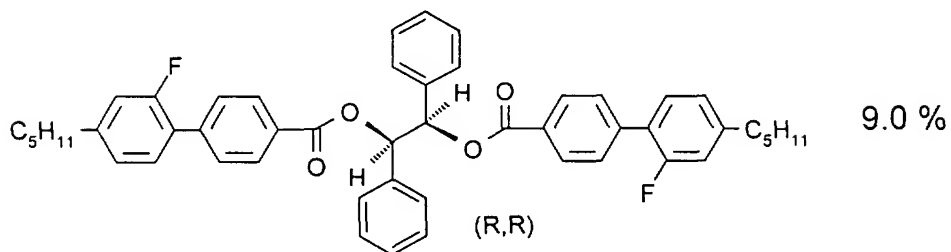
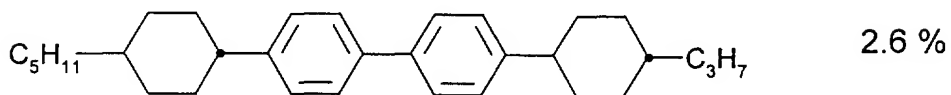
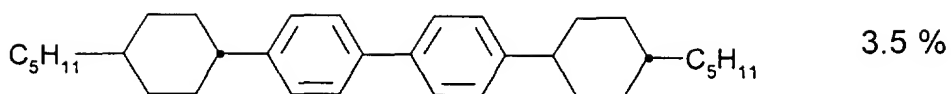


Das thermochrome Medium zeigt ein Farbenspiel der Reflexionsfarbe von rot (600 nm) bei 30°C über gelb und grün nach hellblau (480 nm) bei 40°C.

Beispiel 2

Es wurde die folgende thermochrome Flüssigkristallmischung formuliert:



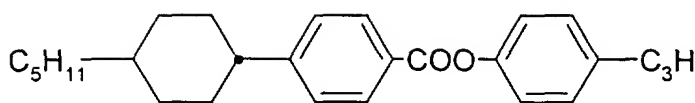
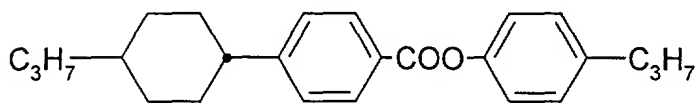
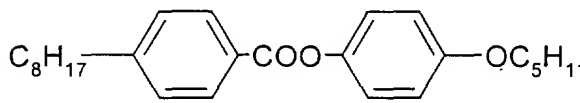
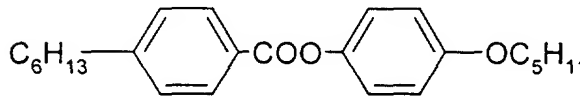
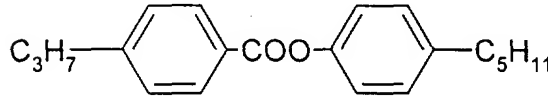
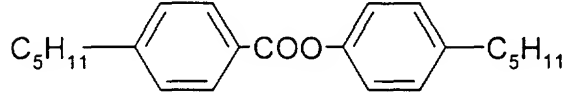
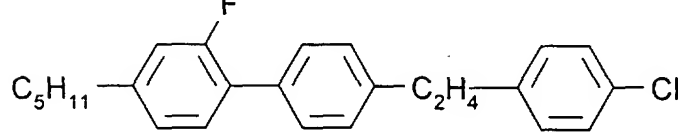


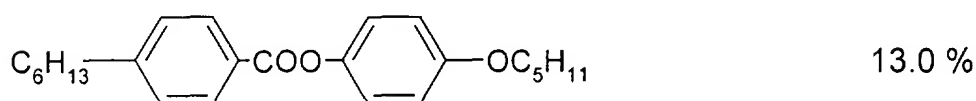
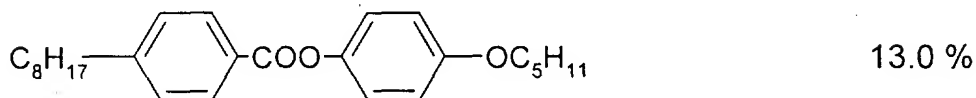
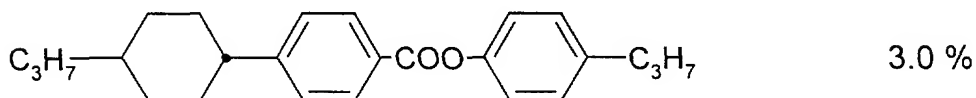
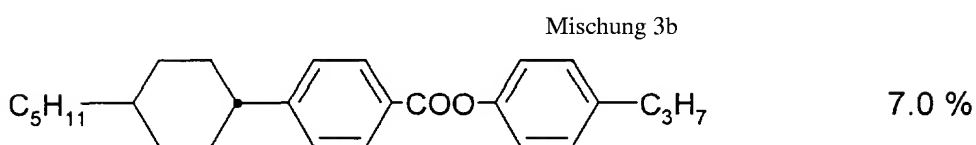
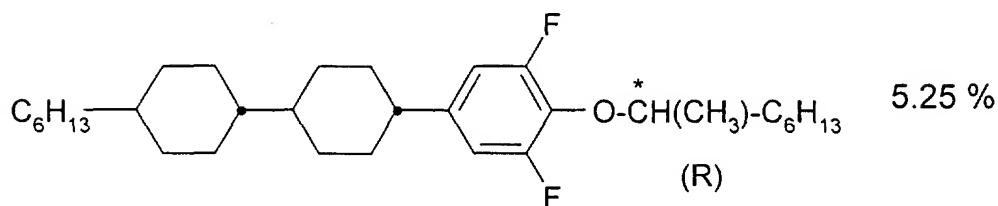
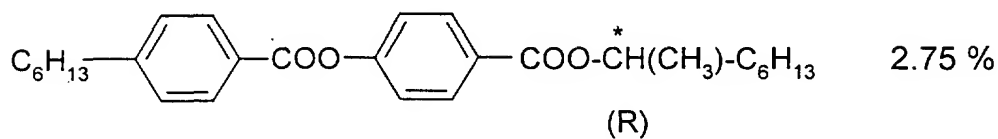
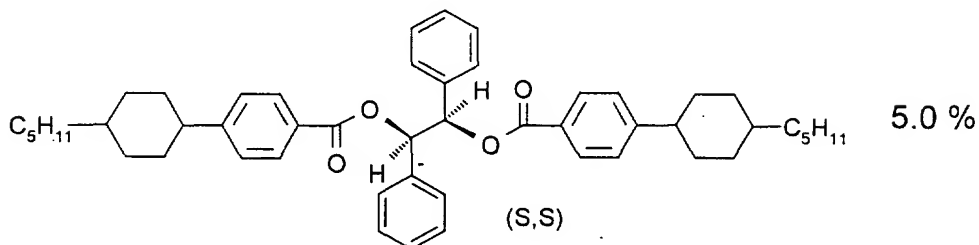
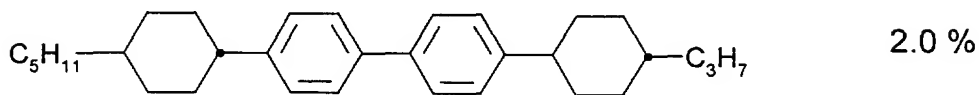
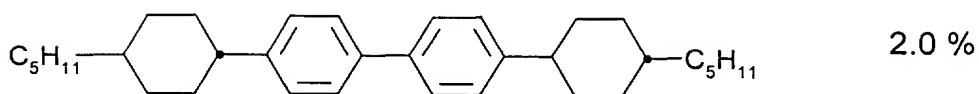
Das thermochrome Medium zeigt ein Farbenspiel der Reflexionsfarbe von rot (600 nm) bei 27°C über gelb und grün nach hellblau (480 nm) bei 65°C.

Beispiel 3

Es wurden die folgenden thermochromen Flüssigkristallmischungen formuliert:

Mischung 3a

	7.0 %	5
	3.0 %	10
	13.0 %	15
	13.0 %	20
	10.0 %	25
	25.0 %	30
	12.0 %	35
		40
		45
		50
		55
		60
		65

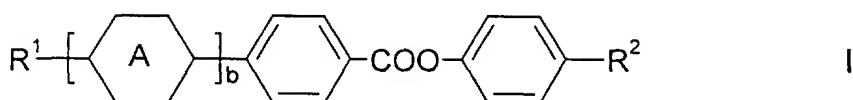


	10.0 %	5
	25.0 %	10
	12.0 %	15
	2.0 %	20
	2.0 %	25
	5.0 %	30
	2.75 %	35
	5.25 %	40

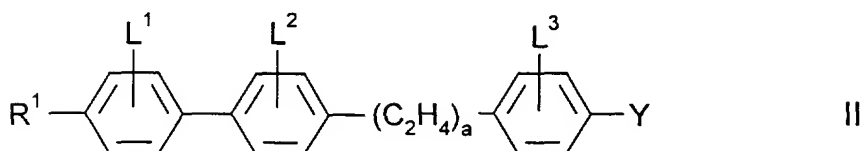
Beide thermochromen Medien 3a und 3b zeigen ein Farbenspiel der Reflexionsfarbe von rot (600 nm) bei 30°C über gelb und grün nach blau (480 nm) bei 40°C. Die Händigkeit des reflektierten zirkular polarisierten Lichtes ist für Mischung 3a und 3b verschieden.

Die vorhergehenden Beispiele können unter Verwendung der allgemein oder im einzelnen beschriebenen Reaktanden und/oder Verfahrensbedingungen der vorliegenden Erfindung anstelle der in den vorhergehenden Beispielen verwendeten Reaktanden und Bedingungen mit ähnlichem Erfolg wiederholt werden. Aus der vorhergehenden Beschreibung kann der Fachmann leicht die wesentlichen Kennzeichen der vorliegenden Erfindung bestimmen, wobei ihm zahlreiche Möglichkeiten für Änderungen und/oder Ergänzungen zu Gebote stehen, ohne daß er dabei den Grundgedanken der Erfindung verlassen müßte.

1. Thermochromes flüssigkristallines Medium, enthaltend eine flüssigkristalline Wirtsmischung und eine optisch aktive Komponente, **dadurch gekennzeichnet**, daß die flüssigkristalline Wirtsmischung eine Phasenübergangstemperatur smektisch-nematisch im Bereich von 0 bis 60°C aufweist und die optisch aktive Komponente mindestens einen chiralen Dotierstoff mit einer Verdrillungskraft- (Helical Twisting Power, HTP) von mindestens 20 μm^{-1} enthält.
2. Thermochromes flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dessen zentrale Wellenlänge der selektiven Reflexion nach Temperaturänderung über einen Bereich von höchstens 10°C eine Änderung von mindestens 120 nm zeigt.
3. Thermochromes flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dessen zentrale Wellenlänge der selektiven Reflexion nach Temperaturänderung über einen Bereich von mehr als 10°C eine Änderung von 120 nm zeigt.
4. Thermochromes flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigkristalline Wirtsmischung eine Phasenübergangstemperatur smektisch-nematisch im Bereich von 0 bis 40°C aufweist.
5. Thermochromes flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die optisch aktive Komponente mindestens einen chiralen Dotierstoff mit einer HTP von mindestens 35 μm^{-1} enthält.
6. Thermochromes flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigkristalline Wirtsmischung eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



und/oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel II



worin

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen bedeuten, wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen auch jeweils unabhängig voneinander so durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

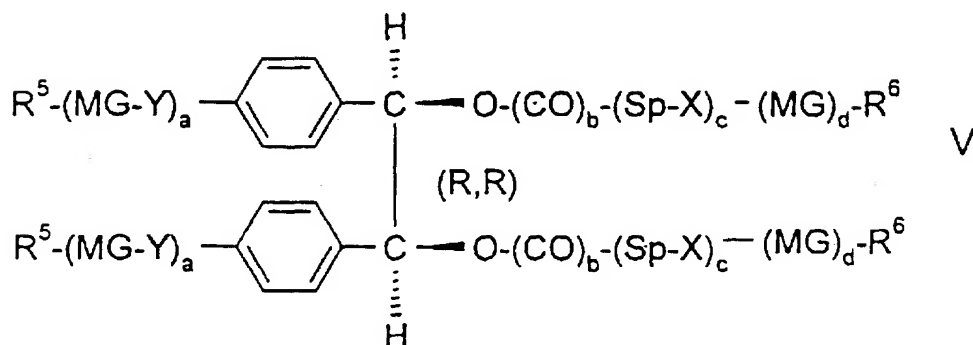
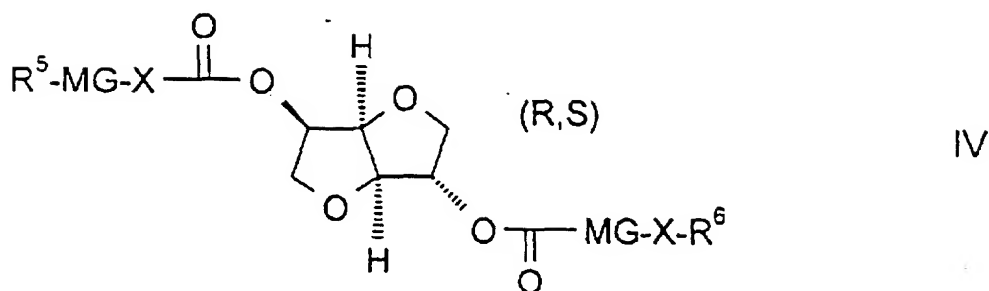
a, b 0 oder 1 bedeuten,

L¹, L² und L³ unabhängig voneinander H, F oder Cl bedeuten,

Y F, Cl oder CN bedeutet und

A trans-1,4-Cyclohexylen oder gegebenenfalls fluoriertes 1,4-Phenylen bedeutet, enthält.

7. Thermochromes flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die optisch aktive Komponente mindestens einen chiralen Dotierstoff der folgenden Formeln, die auch die nicht gezeigten (R, S)-, (S, R)-, (R, R)- und (S, S)-Enantiomere umfassen, enthält:



worin

R^5 und R^6 unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit bis zu 25 C-Atomen bedeuten, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen auch jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S- oder $C \equiv C$ - so ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder R^5 im Fall von Formel V auch H bedeuten kann,

MG jeweils unabhängig voneinander eine mesogene Gruppe bedeutet, X jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -CO-NH-, -NH-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S- oder eine Einfachbindung bedeutet,

Y jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CH=CH-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, $C \equiv C$ - oder eine Einfachbindung bedeutet,

Sp jeweils unabhängig voneinander eine Spacergruppe mit bis zu 20 C-Atomen bedeutet,

a, b, c und d 0 oder 1 bedeuten, wobei a+d ungleich 0 ist.

8. Thermochrome Tinte oder Druckfarbe, enthaltend ein thermochromes flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 verkapselt in einem lichtdurchlässigen polymeren Material.

9. Verwendung eines thermochromen flüssigkristallinen Mediums oder einer thermochromen Tinte oder Druckfarbe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 in dekorativen Anwendungen wie Pigmenten, Tinten, Druckfarben und Farben, in der Kosmetik, in thermodiagnostischen Anwendungen wie medizinischer Thermographie, in der Thermometrie, in optischen und elektrooptischen Anwendungen und in Sicherheitsanwendungen und -vorrichtungen.

10. Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung, enthaltend ein thermochromes flüssigkristallines Medium oder eine thermochrome Tinte oder Druckfarbe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.

11. Sicherheitsmarkierung oder -vorrichtung, enthaltend zwei thermochrome flüssigkristalline Medien oder zwei thermochrome Tinten oder Druckfarben nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, die sich in ihrer Chiralität unterscheiden.

12. Wertdokument mit einer Sicherheitsmarkierung nach Anspruch 10 oder 11.

- Leerseite -